

# 기능성 초박막을 이용한 Electret 소자의 제작과 전기물성에 관한 연구 — LB초박막 TCNQ의 전기전도 특성 —

## A Study on the Electrical Properties and Fabrication of Electret Element by Functional Ultra Thin Films — Electrical Conduction in LB Ultra Thin Films of TCNQ —

權 寧 守\* · 朴 滿 哲\*\* · 李 元 宰\*\*\* · 洪 彥 植<sup>§</sup> · 姜 道 烈<sup>§§</sup>  
(Young-Soo Kwon · Man-Chul Park · Won-Jae Lee · Eon-Sik Hong · Dou-Yol Kang)

**Abstract-** In this paper, we study the electrical conduction mechanism in Langmuir-Blodgett(LB) ultra thin films for which the LB device has a metal/LB films(TCNQ)/metal sandwich structure. Our experiments show that the current at the LB device does not depend on the temperature at below 0°C. This phenomena confirm that the electrical conduction current is a tunnel current inherent to ultra thin films. However, the current depends upon the temperature near the room temperature. This phenomena indicates the electrical conduction current is a Schottky current inherent to ultra thin films.

### 1. 서 론

최근 유기분자의 기능성을 전자소자(디바이스) 등에 활용하려고 하는 분자 electronics에 대한 관심이 높아지고 있으며, 분자소자[1], 바이오칩[2]

등의 구축소재로서 가장 기대되고 있는 기술중의 하나로서 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 응용연구가 활발하게 진행되고 있다.

LB법[3]은 분자의 배향, 배열이 자유로울 뿐만 아니라 분자 level에서 막 두께를 제어할 수 있다는 특징 등으로 인하여 전기전자공학을 비롯한 여러 분야에 중요한 역할을 하게 될 것으로 기대되고 있다.

필자들은[4] 여러 종류의 유기분자를 사용, LB법에 의하여 초박막을 제작하는 연구를 하고 있다. 또한, 제작된 LB초박막의 기초적인 전기물성을 조사하여 초박막 특유의 새로운 전기현상을 확

\*正 會 員 : 東亞大 工大 電氣工學科 助教授 · 工博

\*\*正 會 員 : 東亞大 大學院 電氣工學科 碩士課程

\*\*\*正 會 員 : 暎園專門大 電子科 專任講師 · 工博

§正 會 員 : 弘益大 産業大 電子 · 電算機工學科 教授

§§正 會 員 : 弘益大 工大 電氣制御工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1991年 1月 15日

1次修正 : 1991年 4月 2日

인할 수 있었다.

본 논문은 Metal/LB초박막(TCNQ)/Metal 구조에서의 전기전도특성을 측정한 것으로 저온영역(0°C 이하)에서는 터널전도가, 실온(약 20~40°C) 부근에서는 쇼트키성의 전도가 지배적인 것이 밝혀졌으므로 이에 대하여 보고한다.

2. 시료제작 및 실험방법

2.1 시료제작

실험에 사용한 시료는 TCNQ분자에 long chain alkyl group를 붙인 2-Dodecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane(C<sub>12</sub>·TCNQ)를 성막 분자로 하였으며, 이를 LB법에 의하여 누적하였다. LB법에 의하여 누적된 초박막 즉, LB막의

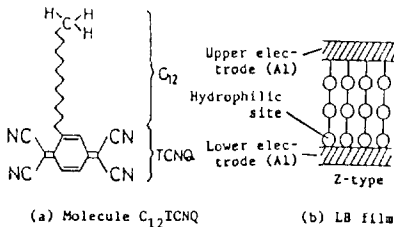


그림 1 LB성막분자와 누적형태.  
Fig. 1 Molecule of LB film and LB structure.

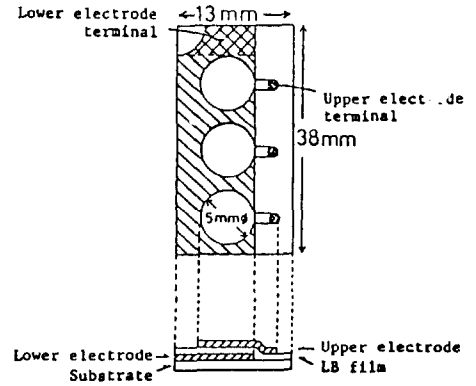


그림 2 시료의 전극구조.  
Fig. 2 Electrode structure of samples.

누적은 통상의 방법인 Z형으로 제작하였다. [3, 4] 또한 LB막의 누적을 위하여 substrate로서는 현미경용 slide glass기판에 Al(하부전극)을 진공증착(10<sup>-5</sup>Torr 정도)하였으며, 상부전극 역시 Al 또는 Au를 진공증착하여 사용하였다.

그림 1에 LB성막분자와 누적형태를, 그림 2에는 본 실험에 사용한 전극구조를 각각 나타내었다.

2.2 실험방법

그림 3에 측정장치의 개략을 나타내었다. LB막이 누적된 기판은 일정한 온도의 유지, 누설전류

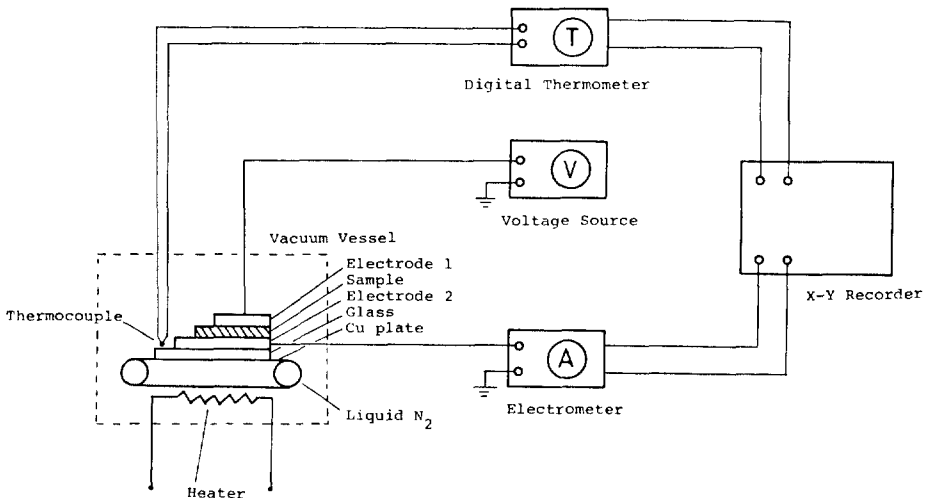


그림 3 측정장치의 개략도.  
Fig. 3 Schematic diagram of experimental system.

및 시료의 열화 등을 방지하기 위하여 진공용기 ( $10^{-5}$ Torr 정도)에 넣어서 측정하였다. 시료가 접지된 하부(下部)의 Cu판 위에는 열전도가 잘 되도록 진공용 구리스에 Cu가루를 넣어 잘 섞은 도전성 paste를 도포하였다. 또한 하부 Cu판에는 냉각용 액체 질소를 흐르게 하는 파이프와 가열용 heater 및 온도측정용 동-콘스탄탄(Cu-Co) 열전대를 붙였다. 시료의 온도제어는 액체질소와 heater로서 하였으며, 온도특성, 열자격 전류(TSC) 등 전기적 특성을 주로 측정하였다. 본 실험에서의 측정순서는 다음과 같다.

- (1) 시료의 온도가  $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  부근에서 전압을 인가한다.
- (2) 전압을 인가한 상태에서 시료의 온도가  $-150^{\circ}\text{C}$  이하 될 때까지 냉각시킨다.
- (3) 시료온도가  $-150^{\circ}\text{C}$  이하가 되면 승온속도  $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로서 온도가  $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  되도록 상승시킨다.
- (4) 시료온도가  $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  되면 인가전압을 off하고, off상태에서 온도를  $-150^{\circ}\text{C}$  이하까지 냉각시킨다.
- (5) 시료온도가  $-150^{\circ}\text{C}$  이하가 되면 다시  $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로서 온도를  $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  될 때까지 상승시킨다.
- (6) 인가전압을 바꾸어 (1)~(5)의 과정을 반복한다.

### 3. 실험결과 및 검토

#### 3.1 LB막의 누적

그림 4는  $\text{C}_{12} \cdot \text{TCNQ}$  LB막의 단분자막 누적층수  $n$ 을 변화시킨 소자시료의 용량  $C$ 를 측정한 것의 일예이다. 시료중의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막은 Al의 자연산화막이다.  $\text{C}_{12} \cdot \text{TCNQ}$  단분자막의 용량을  $C_a$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 용량을  $C_0$ 라고 하면 소자의 용량  $C$ 는 다음과 같다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_a} \cdot n \quad (1)$$

여기서  $n$ 은 단분자막의 누적층수이다.

그림 4의 특성은 식 (1)의  $1/C \sim n$ 의 직선관계를 나타내는 것으로,  $\text{C}_{12} \cdot \text{TCNQ}$  LB막의 누적이 잘 되어 있음을 의미하는 것이다. 그림 4에서 직선의 기울기로 부터  $C_a$ 가 구하여 지는데,  $\text{C}_{12} \cdot \text{TCNQ}$  단분자막의 두께  $28 \text{ \AA}$ , 전극면적  $0.2 \text{ cm}^2$ 을 사용하여  $\text{C}_{12} \cdot \text{TCNQ}$  LB막의 비유전율 5.3을 구할 수

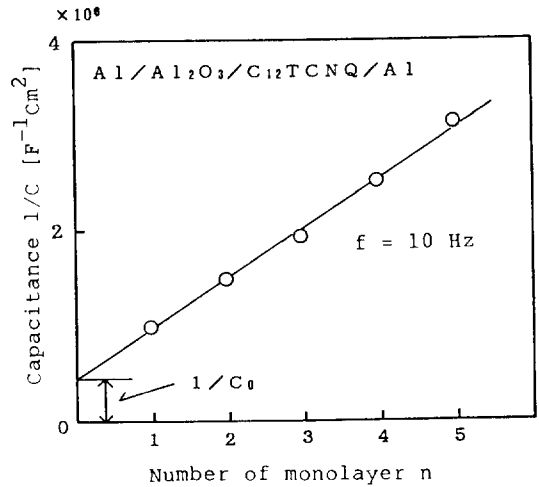


그림 4 누적층수와 용량과의 관계.  
Fig. 4 Relation between capacitance and number of monolayer.

있었다. 또한 LB막의 누적은 화학적인 측정에 의해서도 잘 누적되어 있음이 확인되었다. [5]

#### 3.2 터널전류

그림 5는 LB막 6층시료에 대한 인가전압을 변화시켜서 측정한 전류-온도의 관계이다. 그림에서 알 수 있듯이  $T = 0^{\circ}\text{C}$  ( $1/T = 3.66 \times 10^{-3}$ ) 부근 이하의 온도영역에서는 전류의 값이 거의 일정하여 온도 의존성이 없는 것으로 보아 박막 특유의 성질

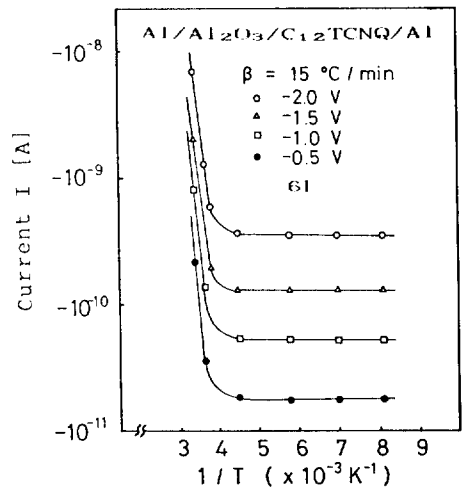


그림 5 전류의 온도 의존성.  
Fig. 5 Temperature dependence of current.

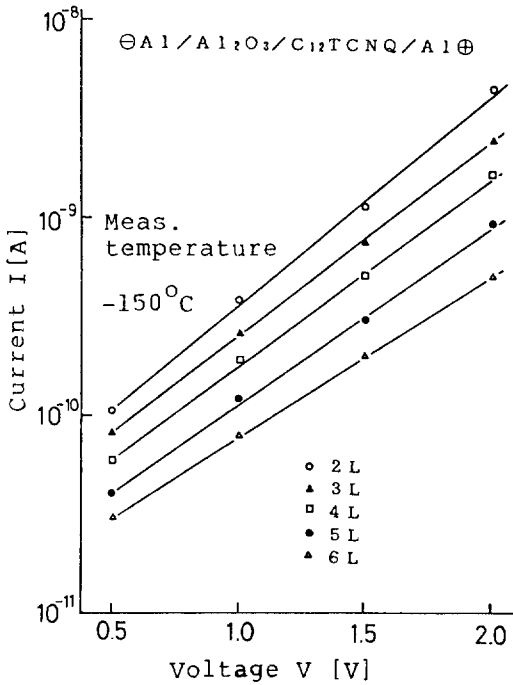


그림 6 터널전류의 전압 의존성.  
Fig. 6 Tunneling current dependence of biasing voltage.

인 터널전류인 것으로 생각된다.

그림 6은  $-150^{\circ}\text{C}$ 에서 측정한  $\text{C}_{12}\cdot\text{TCNQ}$ 의 단분자 층수가 서로 다른 LB막 시료의 전류-전압특성으로서  $\log I \propto V$ 의 직선관계를 나타내고 있다. 그런데 이상적인 대칭구형(矩形) 장벽의 경우에는 두께  $d$ 인 절연막을 전극금속으로 sandwich시킨 MIM소자에 전압  $V$ 를 인가하면 터널전류는 다음과 같이 표시된다. [6]

$$I = I_0 \left[ (\phi - V/2) \cdot \exp\{-A(\phi - V/2)^{1/2}\} - (\phi + V/2) \cdot \exp\{-A(\phi + V/2)^{1/2}\} \right] \quad (2)$$

여기서  $I_0$ ,  $A$ 는  $V$ 를 포함하지 않는 정수이다. 인가전압  $V$ 가  $0 < V < \phi$ 의 범위에서는 식 (2)의 우변 제2항이 제1항보다 매우 작기 때문에 다음과 같은 근사식으로 표시할 수 있다.

$$\phi - V/2 \approx \phi, \quad (1 - V/2\phi)^{1/2} \approx 1 - V/4\phi \quad (3)$$

따라서 식 (3)을 이용하면 식 (2)는 다음과 같이 표시된다.

$$\ln(I) = \ln[I_0 \phi \{\exp(-A\phi^{1/2})\} + (A/4\phi^{1/2})V] \quad (4)$$

즉, 그림 6의  $\log(I) \sim V$ 의 직선관계가 설명된다.

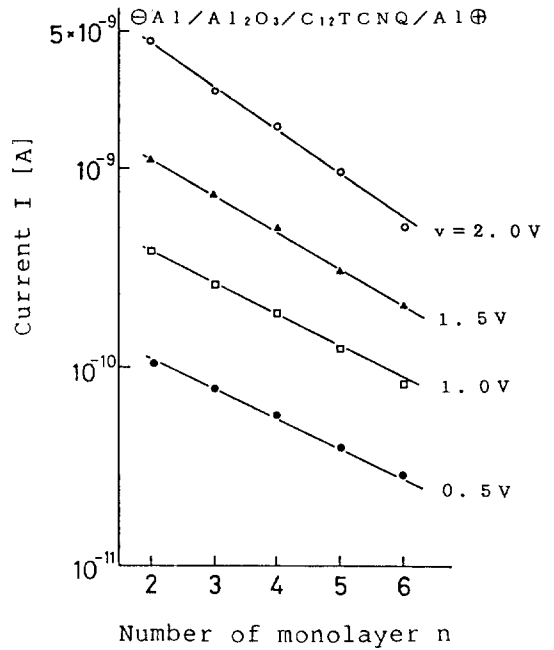


그림 7 터널전류의 누적층수 의존성.  
Fig. 7 Monolayer number dependence of the tunneling current.

그림 7은 LB막의 단분자막 층수  $n$ 에 대한 전류의 의존성을 표시한 것으로, 두께  $d$ 가  $n$ 에 비례한다면,  $\log(I) \sim d$ 의 직선관계를 나타내는 것으로 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 식 (2)의 우변 제2항을 생략하면

$$I \approx I_0 (\phi - V/2) \cdot \exp\{-A(\phi - V/2)^{1/2}\} \quad (5)$$

$$\text{여기서, } A = 4\pi d(2me)^{1/2}/h \quad (6)$$

이 된다. 여기서  $m$ 은 전자의 질량,  $e$ 는 전자의 전하,  $h$ 는 Plank 정수,  $d$ 는 절연막의 두께,  $\phi$ 는 절연장벽의 높이를 각각 나타내고 있다. 따라서 식 (5)의  $A$ 를 식 (6)으로 치환시키면, 식(7)로 표시할 수 있다.

$$\ln(I) = \ln\{I_0(\phi - V/2)\} - \{4\pi(\phi - V/2)^{1/2}(2me)^{1/2}/h\}d \quad (7)$$

$I_0 = e^2/2\pi\hbar d^2$ 에도  $d$ 가 포함되어 있지만, 대수항(對數項)이므로 이것을 정수라고 보면,

$$\ln(I) \approx C - D \cdot d \quad (8)$$

이 되어,  $\ln(I) \sim d$ 의 직선관계가 성립하게 된다. 여기서  $C$ ,  $D$ 는 정수이다. 그림 7의 경우에,  $30 \text{ \AA}$  정도의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막은  $\text{C}_{12}\cdot\text{TCNQ}$  LB막에 비하여 얇

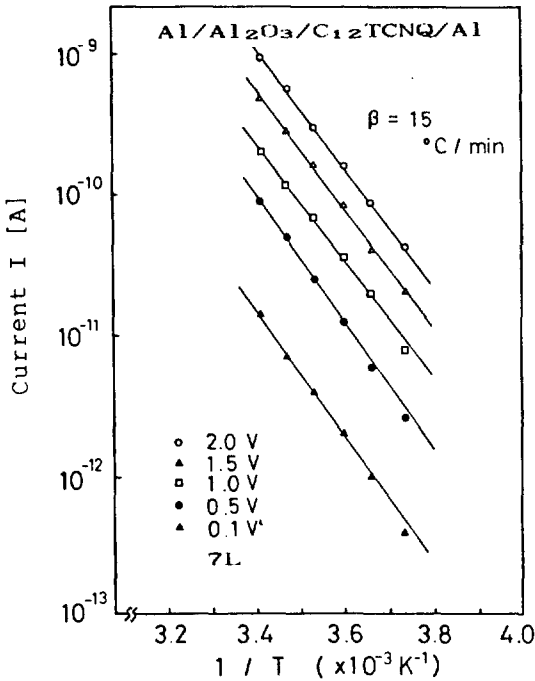


그림 8 전류의 온도 의존성(정전압인가).  
Fig. 8 Temperature dependence of current in positive bias.

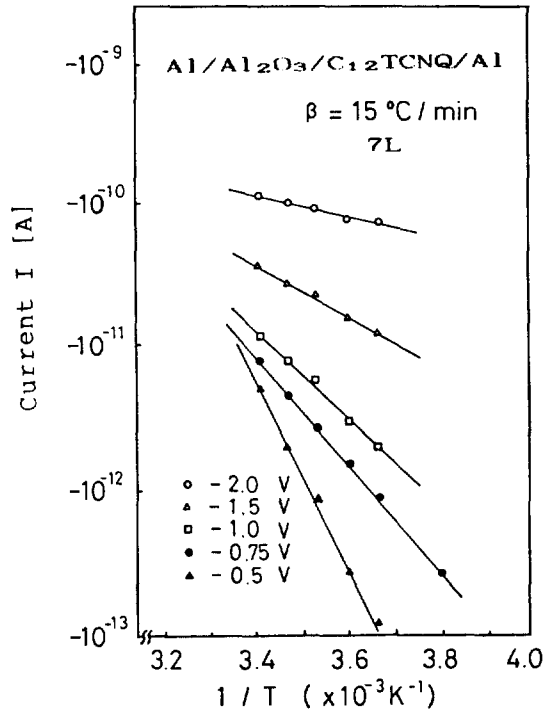


그림 9 전류의 온도 의존성(역전압인가).  
Fig. 9 Temperature dependence of current in reverse bias.

으며, 절연성이 나쁘므로 터널장벽이 되어 있다고 할 수 없기 때문에[7],  $C_{12} \cdot TCNQ$  LB막의 두께를 터널장벽의 두께  $d$ 로서 생각할 수 있다. 따라서, 그림 6 및 7에서 측정된 전류는 식 (4) 및 식 (8)를 만족시키는 것으로서 터널전류로 생각되어지는 결과이다.

### 3.3 쇼트키 전류

그림 5에서  $T=0^{\circ}C$  부근 이상의 영역에서는 전류의 온도 의존성이 관측되므로 이 때의 전류-온도 특성을  $\log I \sim 1/T$ 로 나타낸 것이 그림 8 및 그림 9이다.

그림 8에서 시료에 정(+) 전압을 인가하였을 때는 인가전압을 변화시켜도 직선의 기울기는 변화가 없지만, 그림 9의 경우 즉, 역(-) 전압을 인가하여 전압을 변화시키면 인가전압이 클수록 직선의 기울기가 완만하여지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 직선의 기울기로부터 구할 수 있는 활성화 에너지에 해당하는 장벽의 높이를 전자가 넘어서 전류가 흐르게 되는 것으로서, 인가전압을 크게 할수록 직선의 기울기가 점점 완만하여지는 것으로 보아 장벽의 실질적인 높이가 낮아

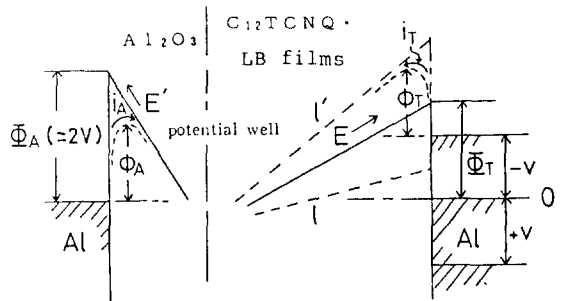


그림 10 에너지 밴드 모델.  
Fig. 10 Energy band model.

지게 되어 쇼트키 효과를 나타내고 있는 것으로 생각된다. 그런데 Al전극과  $Al_2O_3$ 사이의 장벽은 1.5~2.0(eV) [8] 정도이며, 본 실험에서의 온도의 준성 전류는 쇼트키 효과라고 생각하여  $\log I \sim 1/T$ 의 특성 곡선에서 직선의 기울기로부터, Al전극과 LB초박막 사이의 장벽의 높이는 1.2~1.3(eV) 정도로 추정이 가능하다[9]. 따라서, 그림 10과 같은 에너지 밴드 모델을 필자들은

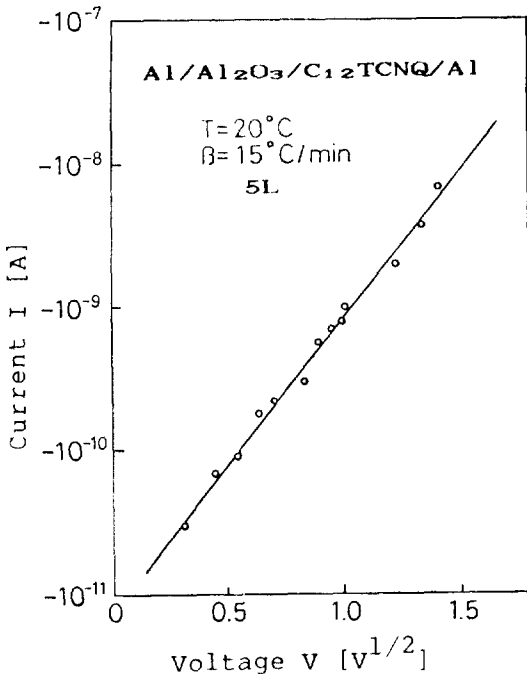


그림 11 쇼트키 전류 특성.  
Fig. 11 Characteristic of Schottky current.

제안하였으며, 그 때 LB막내에 형성되는 전계(내장전계)를 실험적으로 평가하였다[9]. 또한, 내장전계로 인하여 LB막소자에 형성된 potential well의 깊이에 대하여 이론적·실험적으로 연구하였다 [10]. 즉, 그림 10에서 정(+) 전압을 인가할 때는 전자가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 주입되며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 저항은 LB막의 저항보다 매우 작으므로 이 때 LB막에는 전압분담이 크게 되며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에는 전압이 거의 분담되지 않게 된다. 따라서 그림 8의 경우에는 인가전압을 변화시켜도 직선의 기울기는 변화가 없게 된 것이다.

그림 11에 20°C에서의  $\ln I \sim V^{1/2}$ 의 특성을 나타내었다. 그런데 쇼트키 전류  $I$ 는 다음과 같이 표시된다[11].

$$I = AT^2 \cdot \exp[-(\phi_b - \beta_s E^{1/2})/KT] \quad (9)$$

여기서  $A = 4\pi meK^2/h^3$  (Richardson 정수),  $\phi_b$ 는 장벽의 높이,  $\beta_s = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 걸리는 전계, 전압, 저항율을  $E_{ox}$ ,  $V_{ox}$ ,  $\rho_{ox}$ , LB막에 걸리는 전계, 전압, 저항율을  $E_{LB}$ ,  $V_{LB}$ ,  $\rho_{LB}$ 라고 하면

$$E_{ox} = V_{ox}/d_{ox} = I \cdot \rho_{ox}/S \quad (10)$$

$$E_{LB} = V_{LB}/d_{LB} = I \cdot \rho_{LB}/S \quad (11)$$

단,  $S$ 는 전극면적 (0.2cm<sup>2</sup>)이다.  $C_{12} \cdot TCNQ$  LB막 소자의 시료를 측정된 결과  $\rho_{ox} = 10^8 (\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $\rho_{LB} = 10^{13} \sim 10^{15} (\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $d_{ox} \approx 30 (\text{\AA})$ ,  $d_{LB} = 28 \sim 224 (\text{\AA})$ 이므로,  $E_{ox}$ ,  $V_{ox}$ 는  $E_{LB}$ ,  $V_{LB}$ 와 비교하면 매우 작으므로 무시하여도 좋을 것이다. 따라서  $E$ 를  $E_{LB}$ , 인가전압  $V$ 를  $V_{LB}$ 로 생각할 수 있다.

$$E = E_{LB} = V_{LB}/d_{LB} = V/d_{LB} \quad (12)$$

즉 식 (12)를 고려하면 식 (9)는  $I \propto \exp V^{1/2}$ 되어 다음과 같이 표시된다.

$$\ln I \sim V^{1/2} \quad (13)$$

그림 11은 식 (13)의 직선 관계를 잘 만족시키고 있다. 또한 그림 11의 직선 기울기로 부터 LB막의 비유전율( $\epsilon_{LB}$ )를 구할 수 있다.

$$\beta_s = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2} = (e^3/4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon_{LB})^{1/2} \quad (14)$$

식 (14)에서  $\epsilon_{LB}$ 를 구하면 약 5.0정도가 된다. 이 값은 그림 4에서 구한 LB막의 유전율 5.3과 잘 일치하였다. 따라서 그림 9~11에서 측정된 전류는 쇼트키성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

LB법에 의하여 제작된 초박막의 경우에는 초박막 특유의 것으로 생각되어지는 여러 전기현상이 검출되고 있다. 특히 분자 level에 상응하는 size의 초박막이 LB법으로 얻어지고 있지만, LB초박막에 대한 기초적 전기물성을 조사하는 것은 매우 중요한 것으로 생각된다. 본 논문에서는 LB초박막을 제작하여 Metal/LB초박막(TCNQ)/Metal 구조의 소자에서 전기전도 특성을 측정된 것으로 저온영역(0°C이하)에서는 터널전도가, 실온(약 20°C~40°C)부근에서는 쇼트키성의 전도가 지배적인 결과를 얻었다. 그러나 LB초박막의 경우, LB막 제작시의 분자의 배열에 의한 분극 등으로 인하여 LB막내에 전계를 형성하기 때문에 형성된 전계를 고려한 전기전도 특성에 대한 연구를 하여야 할 것으로 생각되어 현재 검토중이다.

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

[1] F.L. Carter, "Molecular Electronic Devices",

Marcel Dakker, New York, 1982.

권영수, "분자소자", 전자공학회지 16권 5호, p. 434, 1989.

[2] 권영수, "바이오칩" 전자공학회지 17권 2호, p. 86, 1990.

권영수, 강도열, "유기재료를 이용한 신기능소자", 전기설비 7권 3호, p. 14, 1990.

[3] G.L. Gaines, Jr., "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Intersciences Publishers, New York, 1966, p. 337

[4] 권영수, 강도열, "신기능소자 개발의 행방", 전기학회지 36권 8호 p. 51, 36권 9호 p. 26, 36권 11호 p. 41, 1988.

[5] Y.S. Kwon, "Study on Conduction Mechanism and Charge Phenomena in Hetero Structure of LB Ultra Thin Films", Ph. D. Dissertation. Tokyo Inst. of Technology JAPAN, 1987.

[6] J.G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Films", J.A.P. 34, p. 1973, 1963.

[7] 권영수, 강도열, 히노다로, "Langmuir-Blodgett막과 미래의 Electronics 소자", 전기전자재료학회지 2권 1호, p. 1~13, 1989

[8] S.P.S. Arys & F.P. Singh, "Conduction Properties of Thin  $Al_2O_3$  Films", Thin Solid Films 91, p. 363, 1982.

[9] Y.S. Kwon and T. Hino, "Generation of Inner Electrical Field in Hetero Structure of LB Films", Trans. IEE. Jpn. 106-A, p. 66, 1988

[10] Y.S. Kwon, M. Kushida, and T. Hino, "Generation of Potential Well in LB Hetero films", Trans. IEE Jpn. 110-A, p. 630, 1990.

[11] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Jonh Wiley & Sons, 1981, p. 250.